

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-229128

(43)Date of publication of application : 15.08.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-028696

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 05.02.2002

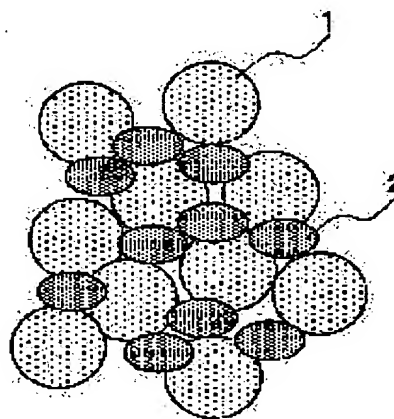
(72)Inventor : UEDA TOKUJI
AOYAMA SHIGEO
UCHITOMI KAZUTAKA

(54) NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous secondary battery that has superior load characteristics and high capacity and is superior in durability against charge and discharge cycle.

SOLUTION: This is a non-aqueous secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode, and a non-aqueous electrolyte, in which the active material of the positive electrode contains a plurality of lithium complex oxide particles containing Ni and Mn, cobalt complex oxide particles are adhered to the surface of the lithium complex oxide particles, and the plural lithium complex oxide particles are connected integrally by the cobalt complex oxide particles and form composite particles.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-229128

(P2003-229128A)

(43) 公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

4/02

4/02

C 5 H 0 5 0

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2002-28696 (P2002-28696)

(22) 出願日

平成14年2月5日 (2002.2.5)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 上田 篤司

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 青山 茂夫

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

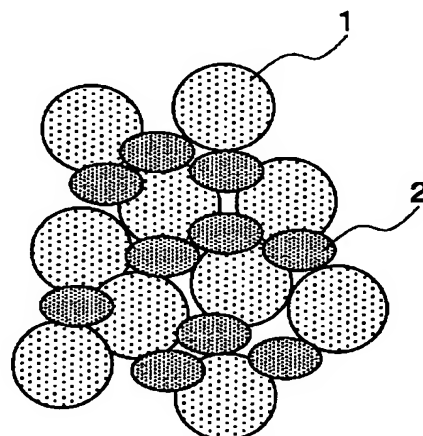
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 負荷特性に優れ、かつ高容量で、充放電サイクルに対する耐久性に優れた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極及び非水電解質を備えてなる非水二次電池であって、前記正極の活物質が、Ni及びMnを含有するリチウム複合酸化物粒子を複数含み、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子が固着され、前記コバルト複合酸化物粒子により前記複数のリチウム複合酸化物粒子が接統一体化されて複合粒子を構成している非水二次電池とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極及び非水電解質を備えてなる非水二次電池であって、前記正極の活物質として、Ni及びMnを含有するリチウム複合酸化物粒子を複数含み、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子が固着され、前記コバルト複合酸化物粒子により前記複数のリチウム複合酸化物粒子が接統一体化されてなる複合粒子を用いたことを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 前記リチウム複合酸化物粒子が、一般式
$$Li_{1+x}Ni_{(1-x-y-\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$$
 (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であり、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素)で表される組成を有する請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 前記コバルト複合酸化物粒子が、コバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトの一部を他の金属元素で置換した複合酸化物からなる請求項1又は2に記載の非水二次電池。

【請求項4】 前記複合粒子が、Ni、Mn、M(ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素)およびCoを含有し、そのNi、Mn、M、Coの原子比が、平均して $(1-x-y+\delta)/2 : (1-x-y-\delta)/2 : y : z$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$)である請求項1～3のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項5】 前記MがCoである請求項2～4のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項6】 正極、負極及び非水電解質を備えてなる非水二次電池の製造方法であって、Ni及びMnを構成元素として含む化合物と、Coを構成元素として含む化合物と、Liの化合物とを混合し、これを焼成することにより、Ni、Mn、M(ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素)およびCoを含有し、その原子比が、平均して $(1-x-y+\delta)/2 : (1-x-y-\delta)/2 : y : z$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$)で表される前記正極の活物質を形成することを特徴とする非水二次電池の製造方法。

【請求項7】 前記Ni及びMnを構成元素として含む化合物が、更に前記Mを構成元素として含む請求項6に記載の非水二次電池の製造方法。

【請求項8】 前記Ni及びMnを構成元素として含む化合物と、前記Coを構成元素として含む化合物と、前記Liの化合物とを混合する際に、更にMを構成元素と

して含む化合物を混合する請求項6に記載の非水二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極の活物質としてリチウム複合酸化物を用いた非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、ノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。現在、この要求に応える高容量二次電池として、正極活物質としてLiCoO₂を用い、負極活物質として炭素系材料を用いたリチウム二次電池に代表される非水二次電池が商品化されている。前記リチウム二次電池はエネルギー密度が高く、小型軽量化が図れるということで、ポータブル電子機器の電源として注目されている。

【0003】このリチウム二次電池の正極活物質として使用されているLiCoO₂は製造が容易であり、かつ取り扱いが容易なことから、好適な正極活物質として多用されている。更に、LiCoO₂は、それ自体の電子伝導性が高く、また脱リチウムしたものは更に電子伝導性が向上するため、大きな電流密度で充放電することが可能である。このため、特に低温時での負荷特性が必要な携帯電話などに用いるリチウム二次電池用の正極活物質としては、LiCoO₂が主に使用されている。しかしながら、LiCoO₂は希少金属であるCoを原料として製造されるために、今後、資源不足が深刻になると予想される。また、コバルト自体の価格も高く、価格変動も大きいために、安価でかつ供給の安定している正極活物質の開発が望まれる。加えて、LiCoO₂を正極活物質として使用した場合、充電後に形成される二酸化コバルトの熱的安定性が低いために、充電状態での電池の安全性に課題がある。

【0004】リチウム二次電池用のLiCoO₂に代わる正極活物質としては、安価であること、また電池容量が従来と同等以上であり、かつ負荷特性が従来と同等以上であることが必要である。その中でも、スピネル型構造のリチウムマンガン酸化物であるLi₂Mn₄O₉、Li₄Mn₅O₁₂、LiMn₂O₄などが注目されており、特にLiMn₂O₄がLiに対して4V付近の電圧領域で充放電が可能であること、また熱的安定性に優れていることから、盛んに研究が行われている(特開平6-76824号公報、特開平7-73883号公報、特開平7-230802号公報、特開平7-245106号公報など)。また、組成式LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO₂(ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ であり、MはAl又はMnのうち少なくとも1つを含む元素)で表される層状構造のニッケル酸リチウムは高容量を示すことから盛んに研究されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、 LiCoO_2 の理論放電容量は 274mAh/g であるが、深い充放電を行うと LiCoO_2 が相変化を起こしてサイクル寿命に影響を与えるため、実際のリチウム二次電池において実用的な放電容量は $125\sim 140\text{mAh/g}$ の範囲になる。

【0006】これに対して、 LiMn_2O_4 の理論放電容量は 148mAh/g であるが、この LiMn_2O_4 も LiCoO_2 と同様に充放電中に相変化を起こし、また、負極活物質に炭素系材料を使用した際には、炭素系材料の不可逆容量が大きいために、実際に電池とした場合に使用できる放電容量は $90\sim 105\text{mAh/g}$ 程度に減少してしまう。このことから明らかなように、 LiMn_2O_4 を正極活物質として使用する場合には、 LiCoO_2 を正極活物質として使用する場合よりも電池容量を大きくすることができないという問題がある。

【0007】また、 LiMn_2O_4 を正極活物質として用いたリチウム二次電池では、充放電中における LiMn_2O_4 自体の構造が不安定であるため、サイクル特性が LiCoO_2 系電池よりも悪いという問題もある。

【0008】一方、層状構造のニッケル酸リチウムの理論放電容量は 278mAh/g であり、 LiCoO_2 の理論放電容量とほぼ同じであるが、作動電位が低いために同じ電位領域では約 $160\sim 200\text{mAh/g}$ という高い放電容量の正極活物質であるが、ニッケルの含有量が増えるほど、ガス発生量が増え、電池の安全性が低下する。更に、充放電反応とともにニッケルの4価が増えて電子伝導性が低下するために負荷特性が LiCoO_2 よりも劣るという問題がある。

【0009】これらのことを踏まえて、我々は鋭意検討を続けた結果、一般式 $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_{(1-x-y)\delta/2}\text{Mn}_{(1-x-y)\delta/2}\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0\leq x\leq 0.05$ 、 $-0.05\leq \alpha\leq 0.05$ 、 $0\leq y<0.45$ 、 $-0.24\leq \delta\leq 0.24$ であり、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素）で表される層状構造のマンガン酸リチウムという、 LiCoO_2 とほぼ同じ放電容量（ 150mAh/g 以上）を示し、かつ熱的安定性に優れ、安価な正極活物質を発明した。しかし、本正極活物質はニッケル含有量が多いために負荷特性が LiCoO_2 よりも劣っていた。

【0010】このように、 LiMnO_2 などの層状構造のリチウムマンガン酸化物の構成元素をニッケル及びコバルトで置換することによって、結晶構造が安定化し、その結果、充放電での可逆性の向上による高容量化を図り、充放電サイクルでの耐久性を付与することができる。しかし、この正極活物質は充放電時に主にニッケルの酸化還元反応を利用しているために、ニッケル酸リチウムと同じように LiCoO_2 と比べて負荷特性が劣っ

ており、携帯電話などの携帯情報端末用の電池用正極活物質に適用するためには、負荷特性の改善が不可欠である。

【0011】本発明は前記従来の問題を解決するためになされたものであり、負荷特性に優れ、かつ高容量で、充放電サイクルに対する耐久性に優れた非水二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の非水二次電池は、正極、負極及び非水電解質を備えてなる非水二次電池であって、前記正極の活物質として、Ni及びMnを含有するリチウム複合酸化物粒子を複数含み、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子が固着され、前記コバルト複合酸化物粒子により前記複数のリチウム複合酸化物粒子が接統一体化されてなる複合粒子を用いたことを特徴とする。

【0013】上記複合粒子においては、リチウム複合酸化物粒子の間が電子伝導性が高いコバルト複合酸化物粒子により接統されるため、正極活物質全体の電子伝導性が向上し、これを用いた非水二次電池の負荷特性を高めることができる。

【0014】また、本発明の非水二次電池は、前記リチウム複合酸化物粒子が、一般式 $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_{(1-x-y)\delta/2}\text{Mn}_{(1-x-y)\delta/2}\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0\leq x\leq 0.05$ 、 $-0.05\leq \alpha\leq 0.05$ 、 $0\leq y<0.45$ 、 $-0.24\leq \delta\leq 0.24$ であり、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素）で表される組成を有することが好ましい。

【0015】上記組成のリチウム複合酸化物粒子を用いることにより、粒子の結晶構造が安定化し、高容量で、充放電サイクルに対する耐久性に優れた非水二次電池を提供することができる。

【0016】また、本発明の非水二次電池は、前記コバルト複合酸化物粒子がコバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトの一部を他の金属元素で置換した複合酸化物からなることが好ましい。コバルト酸リチウム及びコバルト酸リチウムのコバルトの一部を他の金属元素で置換した複合酸化物は電子伝導性に優れているからである。

【0017】また、本発明の非水二次電池は、前記複合粒子がNi、Mn、M（ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素）およびCoを含有し、そのNi、Mn、M、Coの原子比が、平均して $(1-x-y+\delta)/2:(1-x-y-\delta)/2:y:z$ （ただし、 $0\leq x\leq 0.05$ 、 $0\leq y<0.45$ 、 $0.4<y+z<0.85$ 、 $-0.24\leq \delta\leq 0.24$ ）であることが好ましい。この組成とすることにより、容易に

本発明の前記複合粒子を形成できるからである。特に、前記MをCoとすることにより、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子を確実に固着することができる。また、zの値が大きいほどコバルト複合酸化物粒子の割合が増加し、電子伝導性が向上して負荷特性が改善されるが、それに伴い複合粒子の安定性が低下してしまうため、Coの総量の上限を示す $y+z$ の値は0.85未満であることが望ましい。

【0018】また、本発明の非水二次電池の製造方法は、正極、負極及び非水電解質を備えてなる非水二次電池の製造方法であって、Ni及びMnを構成元素として含む化合物と、Coを構成元素として含む化合物と、Liの化合物とを混合し、これを焼成することにより、Ni、Mn、M（ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素）およびCoを含有し、その原子比が、平均して $(1-x-y+\delta)/2 : (1-x-y-\delta)/2 : y : z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ ）で表される前記正極の活物質を形成することを特徴とする。

【0019】これにより、前記正極の活物質として、Ni及びMnを含有するリチウム複合酸化物粒子を複数含み、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子が固着され、前記コバルト複合酸化物粒子により前記複数のリチウム複合酸化物粒子が接統一体化されてなる複合粒子を確実に形成できる。

【0020】また、本発明の非水二次電池の製造方法は、前記Ni及びMnを構成元素として含む化合物が、更に前記Mを構成元素として含むことが好ましい。

【0021】また、本発明の非水二次電池の製造方法は、前記Ni及びMnを構成元素として含む化合物と、前記Coを構成元素として含む化合物と、前記Liの化合物とを混合する際に、更にMを構成元素として含む化合物を混合することもできる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態により、本発明をより具体的に説明する。本発明の非水二次電池は、正極、負極及び非水電解質を備えてなり、前記正極の活物質として、Ni及びMnを含有するリチウム複合酸化物粒子を複数含み、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子が固着され、前記コバルト複合酸化物粒子により前記複数のリチウム複合酸化物粒子が接統一体化されてなる複合粒子を用いたものである。

【0023】本発明の正極活物質は、電子伝導性の良いコバルト複合酸化物粒子と、構造安定性かつ熱安定性に優れたNi及びMnを含有するリチウム複合酸化物粒子からなり、両粒子が固着して接統一体化した複合粒子を構成している。X線回折法により本発明の正極活物質を

分析すると、格子定数の異なる2つの六方晶を含む混合相として認識される。これにより、コバルト複合酸化物粒子によってリチウム複合酸化物粒子の間の電子伝導パスが確保され、Ni及びMnを含有するリチウム複合酸化物粒子への電子供給がスムーズに行われるようになり、負荷特性の改善が可能となる。

【0024】これを概念図を用いて説明する。図1は、本発明の正極活物質を構成する複合粒子の概念図である。図1において、本発明の正極活物質を構成する複合粒子は、Ni及びMnを含有するリチウム複合酸化物粒子1を複数含み、リチウム複合酸化物粒子1の表面にコバルト複合酸化物粒子2が固着され、コバルト複合酸化物粒子2により複数のリチウム複合酸化物粒子1が接統一体化されている。これにより、複数のリチウム複合酸化物粒子の間にコバルト複合酸化物粒子による導電性ネットワークが形成され、たとえ負荷特性が低いリチウム複合酸化物粒子を用いても、正極活物質全体として負荷特性の向上を図ることができる。

【0025】また、正極活物質の全てが上記複合粒子であることが最も望ましいが、この正極活物質に上記複合粒子以外のリチウム複合酸化物粒子、又はコバルト複合酸化物粒子、あるいはこれら2種類の酸化物粒子が含まれていてもよく、これら以外の活物質との混合物であってもよい。

【0026】なお、本発明において、前記リチウム複合酸化物粒子及び前記コバルト複合酸化物粒子は、それぞれ一次粒子であっても、二次粒子であってもよい。電子伝導性をより向上させるためには、リチウム複合酸化物粒子及びコバルト複合酸化物粒子のいずれもが一次粒子であることが好ましい。

【0027】また、上記構造を有する本発明の正極活物質は、Cu K α 線を用いたX線回折測定において、回折角が 17° から 20° の範囲に2つの回折ピークが存在し、回折角が 43° から 46° の範囲に少なくとも2つの回折ピークが存在し、回折角が 43° から 46° の範囲の2つの回折ピークにおいて、低角度側の回折ピークの半価幅と高角度側の回折ピークの半価幅は異なり、低角度側の回折ピークの半価幅が、高角度側の回折ピークの半価幅より大きいという特徴を有するものである。

【0028】また、本発明の正極活物質を構成する前記複合粒子としては、Ni、Mn、M（ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素）およびCoを含有し、そのNi、Mn、M、Coの原子比が、平均して $(1-x-y+\delta)/2 : (1-x-y-\delta)/2 : y : z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ ）で表される組成を有するものを使用することができる。特に、前記MがCoであるものが好ましい。

【0029】上記複合粒子を構成するリチウム複合酸化

物粒子としては、一般式 $\text{Li}_{1-x-\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であり、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素)で表される組成を有するものが好ましい。このリチウム複合酸化物粒子は層状構造を有している。

【0030】層状構造を有する上記組成のリチウム複合酸化物粒子が選択されるのは以下の理由による。即ち、リチウムマンガン酸化物では、3価のMnの割合が多くなると、ヤーン・テラー効果のために結晶構造が不安定になることが知られている。そこで、本発明者らは、結晶構造の安定化を実現するためには、 LiMnO_2 に対し、Liを過剰に含む組成としてMnの平均価数を大きくするか、 LiMnO_2 のMnを、層状のリチウム複合酸化物を安定に構成できる元素、例えばCoやNiなどで置換することが有効であると考え、Liの量比、置換元素の種類及び量比について詳細に検討した。

【0031】その結果、一般式 $\text{Li}_{1-x} \text{Ni}_{(1-x)/2} \text{Mn}_{(1-x)/2} \text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) で表される、NiとMnの量比が $(1-x)/2 : (1-x)/2$ 、即ち1:1で、Ni及びMnの減少分(それぞれ $x/2$)の和(x)だけLiが過剰となる組成を基本として、NiとMnの量比が $\delta/2$ ($-0.24 \leq \delta \leq 0.24$) だけ幅を持ち、Liの量比が α ($-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$) だけ幅を持ち、かつ、Ni及びMnがそれぞれ $y/2$ ($0 \leq y < 0.45$) だけM (MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素)で置換された組成、即ち、一般式 $\text{Li}_{1-x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ であり、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素)で表される組成範囲において、層状の結晶構造が安定化され、充放電の可逆性や充放電サイクルに対する耐久性に優れたリチウム複合酸化物が得られることがわかった。

【0032】さらに詳細な検討の結果、Ni、Mn及びMの量比が1:1:1となる組成の近傍において、特に優れた特性のリチウム複合酸化物が得られることがわかった。即ち、一般式 $\text{Li}_{1-x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ において、 $y = 1/3$ を中心とする $0.2 < y < 0.45$ の組成範囲では、結晶構造の安定性がより高くなり、 $0 \leq y \leq 0.2$ よりさらに単一相が得られやすくなることがわかった。従って、上記一般式において、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y < 0.45$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であるリチウム複合酸化物(ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群

より選択された1種以上の元素)が本発明において好適に用いることができる。

【0033】本発明の正極活物質において電子伝導性を付与する作用を有するコバルト複合酸化物粒子としては、コバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトの一部を他の金属元素で置換した複合酸化物を用いることができる。これらはいずれも電子伝導性に優れており、また正極活物質としても機能する。コバルト酸リチウムのコバルトと置換する金属元素としては、Ti、Mn、Ni、Fe、Al、Ge、Snなどを用いることができる。また、その置換量は、25mol%以下とするのが望ましい。

【0034】次に、本発明の正極活物質である前記複合粒子の製造方法について説明する。前記複合粒子の製造方法として、Liの化合物、Mnの化合物及びNiの化合物等を単に混合して焼成するだけでは、本発明のNi及びMnを含有するリチウム複合酸化物粒子を複数含み、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子が固着され、前記コバルト複合酸化物粒子により前記複数のリチウム複合酸化物粒子が接統一体化されてなる複合粒子の合成は難しい。これは、Ni及びMnなどの拡散速度が固体中では遅いため、合成反応においてこれらを均一に拡散させることが困難で、生成したリチウム複合酸化物中に前記元素が均一に分布しないことが原因と考えられる。そこで、本発明者らは、本発明の複合粒子を合成する方法について詳細に検討を重ねた結果、層状構造のリチウム複合酸化物について自発的に相分離が起こる反応系を利用することにより、本発明の構造を有する複合粒子を製造しうるに至った。即ち、一般式 $\text{Li}_{1-x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{Co}_y \text{O}_2$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$) で表される層状構造のリチウム複合酸化物の固溶限界を利用し、これに過剰のCoを含有させることによって、層状構造のリチウム複合酸化物の粒子とコバルト複合酸化物の粒子をそれぞれ別々に集合粒子化できること、更に、リチウム複合酸化物の粒子の表面にコバルト複合酸化物の粒子が偏在し、そのリチウム複合酸化物の粒子の間をコバルト複合酸化物が強固に接合している複合粒子を製造しうることを発明した。

【0035】このように、本発明の複合粒子は、あらかじめNi及びMnを構成元素として含む化合物と、Coを構成元素として含む化合物と、Liの化合物とをそれぞれ別々に準備しておき、これらを混合した後に焼成することにより製造する必要がある。各化合物の組成、配合量は、焼成後の正極活物質が、Ni、Mn、M(ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素)およびCoを含有し、その原子比が、平均して $(1-x-y+\delta)/2 : (1-x-y-\delta)/2 : y : z$

(ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y + z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$)となるように調整する。これにより、確実に本発明の構造を有する複合粒子を製造することができる。

【0036】上記製造方法では、Mは、Ni及びMnを構成元素として含む化合物、又は/及びCoを構成元素として含む化合物、又は/及びLiの化合物に含ませる必要があるが、別にMを構成元素として含む化合物を準備して混合してもよい。

【0037】ここで、Ni及びMnを構成元素として含む化合物としては、例えば、Ni及びMnを含む共沈化合物、水熱合成された化合物、メカニカル合成された化合物及びそれらを熱処理して得られる化合物などを用いればよく、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ 、 NiMn_2O_4 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{OOH}$ など、NiとMnの酸化物又は水酸化物を好ましく用いることができる。

【0038】なお、前述のようにNi及びMnを構成元素として含む化合物と、Coを構成元素として含む化合物と、Liの化合物と、Mを構成元素として含有する化合物とを混合して焼成することによっても本発明の複合粒子を得ることはできるが、可能であれば、Ni及びMnと更にMが含有された複合化合物を用いることが好ましい。また、この複合化合物におけるNi、Mn及びMの組成比は、目的とする複合粒子の組成に応じて適宜選択すればよい。

【0039】また、Coを構成元素として含む化合物としては、炭酸コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルト等を用いることができる。

【0040】また、Liの化合物としては、種々のリチウム塩を用いることができ、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ピルビン酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムなどを用いることができ、それらの中でも、炭酸ガス、窒素酸化物、硫黄酸化物などの環境に悪影響を及ぼす有害物を発生しない点で水酸化リチウム・一水和物が好ましく用いられる。

【0041】上記Ni及びMnを構成元素として含む化合物と、Coを構成元素として含む化合物と、Liの化合物等は、目的とする本発明の複合粒子の組成に応じた組成比で混合され、例えば、前記混合物を酸素を含む雰囲気中で、約700～1100℃で1～24時間焼成することにより、本発明の複合粒子を合成することができる。

【0042】上記焼成にあたっての加熱処理としては、一気に所定温度まで昇温するよりも、いったん焼成温度よりも低い温度(約250～850℃)まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、更に所定の焼成温度に昇温して反応を進行させることが好まし

い。これは、本発明の複合酸化物の生成過程においては、Liの化合物とNi及びMnを構成元素として含む化合物との反応が段階的に生じ、中間生成物を經由して最終的にリチウム複合酸化物が生成すると考えられるからである。ここで、一気に焼成温度まで昇温する場合には、Liの化合物とNi及びMnを構成元素として含む化合物とが部分的に最終段階まで反応してしまい、それによって生成したリチウム複合酸化物が未反応物の反応を妨害したり、組成の均一性が損なわれるなどのおそれが生じる。また、反応工程に要する時間を短縮し、均質な複合酸化物を得るためにも、段階的に加熱を行うのが有効である。この予備加熱の時間は特に制限されるものではないが、通常、0.5～30時間程度で行えばよい。

【0043】また、前記混合物を焼成する工程では、乾式混合された混合物をそのまま用いてもよいが、混合物をエタノールなどの溶媒で分散してスラリー状にし、遊星型ボールミルなどで30～60分間程度混合し、これを乾燥させたものを焼成するほうが、合成される化合物の均質性を更に高めることができるので好ましい。

【0044】上記加熱処理の雰囲気としては、酸素を含む雰囲気中、例えば、空気中や、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスと酸素ガスとの混合雰囲気中、あるいは酸素ガス中で行えばよい。雰囲気中の酸素の割合は、体積比で10～100%にすることが好ましい。

【0045】上記ガスの流量としては、前記混合物100g当たり1dm³/分以上にするのが好ましく、1～5dm³/分がより好ましい。ガス流量が少ない場合、即ちガス流速が遅い場合には、反応が不均一に進行し、 Mn_2O_3 や Li_2MnO_3 などの不純物が生成しやすくなる。

【0046】以上の正極活物質以外として、本発明の非水二次電池は、例えば以下のようにして作製することができる。

【0047】正極は、前記正極活物質に、要すれば、例えばりん片状黒鉛、アセチレンブラックなどの導電助剤と、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを加えて混合し、得られた正極剤を適宜の手段で成形することによって作製される。

【0048】上記正極と対向させる負極の活物質としては、通常は、リチウム又はリチウム含有化合物が用いられる。そのリチウム含有化合物としては、Li-Al合金、Li-Pb合金、Li-In合金、Li-Ga合金などのリチウム合金や、Si、Sn、Mg-Si合金などのリチウムと合金を形成できる元素又はその合金が挙げられる。更に、Sn酸化物、Si酸化物などの酸化物系材料のほか、黒鉛や繊維状炭素などの炭素質材料、リチウム含有複合窒化物なども用いることができる。

【0049】負極は、上記負極活物質に、要すれば、上

記正極の場合と同様に、バインダーや導電助剤などを加えて混合し、得られた負極合剤を適宜の手段で成形することによって作製される。

【0050】上記正極や負極の成形手段としては、正極合剤や負極合剤を加圧成形するか、正極合剤や負極合剤を水その他の適宜の溶剤によりペースト状ないしスラリー状に塗料化し、それぞれの塗料を集電体としての作用を兼ねる基体に塗布又は含浸させた後に乾燥して、基体と一体化された塗膜を形成するなど、種々の手段が採用できる。

【0051】ここで、集電体としての作用を兼ねる基体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、銅などの金属の網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、フォームメタル、金属箔などを用いることができるが、金属箔を基体としてこの上に合剤の塗膜を形成し、これを加圧してシート状の正極又は負極とする方法が好ましく用いられる。

【0052】本発明の非水二次電池における非水電解質としては、有機溶媒に電解質を溶解させた有機溶媒系の液状電解質（電解液）や、前記電解液をポリマー中に保持させたポリマー電解質などを用いることができる。

【0053】その電解液あるいはポリマー電解質に含まれる有機溶媒は特に限定されるものではないが、負荷特性の点からは鎖状エステルを含んでいることが好ましい。そのような鎖状エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、酢酸エチル（EA）、プロピオン酸メチル（MP）などの鎖状のCOO-結合を有する有機溶媒が挙げられる。これらの鎖状エステルは、1種又は2種以上を混合して用いることができ、特に低温特性を改善するためには、これらの鎖状エステルが全有機溶媒中の50体積%以上を占めることが好ましく、鎖状エステルが全有機溶媒中の65体積%以上を占めることがより好ましく、特に75体積%以上を占めることが最も好ましい。

【0054】ただし、有機溶媒としては、上記鎖状エステルのみで構成するよりも、電池容量の向上を図るために、上記鎖状エステルに誘電率の高いエステル（誘電率30以上のエステル）を混合して用いることが好ましい。前記誘電率の高いエステルの具体例としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、 γ -ブチロラクトン（ γ -BL）、エチレングリコールサルファイト（EGS）などが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のものが好ましい。そのような誘電率の高いエステルは、放電容量の点から、全有機溶媒中において10体積%以上、特に20体積%以上含有されることが好ましい。また、負荷特性との両立の点からは、40体積%以下が好ましく、25体積%以下

がより好ましい。

【0055】また、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1, 2-ジメトキシエタン（1, 2-DME）、1, 3-ジオキソラン（1, 3-DO）、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-Me-THF）、ジエチルエーテル（DEE）などが挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウ又は含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

10 【0056】有機溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ （ $n \geq 2$ ）などが単独で又は2種以上混合して用いられる。中でも、良好な充放電特性が得られる LiPF_6 や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましく用いられる。電解液中における電解質の濃度は、特に限定されるものではないが、 $0.3 \sim 1.7 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.4 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 程度が好ましい。

【0057】また、電池の安全性や貯蔵特性を向上させるために、非水電解液に芳香族添加剤を含有させてもよい。芳香族添加剤としては、シクロヘキシルベンゼンや α -ブチルベンゼンなどのアルキル基を有するベンゼン類、あるいはフルオロベンゼン類が好ましく用いられる。

【0058】セパレータとしては、強度が充分でしかも電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さで、開孔率が30～70%のポリプロピレン製、ポリエチレン製、プロピレンとエチレンとの共重合体製の微孔性フィルムや不織布などが好ましく用いられる。

【0059】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0060】（実施例1）反応容器内に水酸化ナトリウムの添加によりpHを約12に調整した2質量%のアンモニア水を用意し、これを強攪拌しながら、この中に硫酸ニッケル及び硝酸マンガンをそれぞれ 1 mol/dm^3 ずつ含有する混合水溶液を $46 \text{ cm}^3/\text{分}$ の割合で、及び25質量%のアンモニア水を $3.3 \text{ cm}^3/\text{分}$ の割合でそれぞれ定量ポンプを用いて滴下し、NiとMnの共沈化合物を生成させた。このとき、反応液の温度は50℃に保持し、また、反応液のpHが約12付近に維持されるように、 3.2 mol/dm^3 の濃度の水酸化ナトリウム水溶液も同時に滴下した。更に、反応に際して、反応液の雰囲気が一活性雰囲気となるように、窒素ガスを $1 \text{ dm}^3/\text{分}$ の割合でページした。

50 【0061】得られた生成物を水洗、濾過及び乾燥さ

せ、NiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物とし、この水酸化物0.03molと、0.07molの水酸化コバルトと、0.1molのLiOH・H₂Oとを秤量し、その混合物をエタノールで分散してスラリー状にした後、遊星型ボールミルで40分間混合し、室温で乾燥させて混合物を調製した。次いで、その混合物をアルミナ製のるつぼに入れ、1dm³/分の空気気流中で800℃まで加熱し、その温度で2時間保持して予備加熱を行い、更に1000℃に昇温して12時間焼成することにより複合酸化物を合成した。合成した酸化物は、乳鉢で粉碎して粉体としてデシケーター中で保存した。

【0062】上記酸化物の粉体について、原子吸光分析装置で組成を測定したところ、Ni、MnおよびCoの原子比は、平均して0.33:0.33:1.54であることがわかった。

【0063】(実施例2) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.035molと、0.065molの水酸化コバルトと、0.1molのLiOH・H₂Oとを秤量し、以下実施例1と同様にしてNi、MnおよびCoの原子比が、平均して0.33:0.33:1.23である複合酸化物を合成した。

【0064】(実施例3) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.04molと、0.06molの水酸化コバルトと、0.1molのLiOH・H₂Oとを秤量し、以下実施例1と同様にしてNi、MnおよびCoの原子比が、平均して0.33:0.33:0.99である複合酸化物を合成した。

【0065】(実施例4) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.045molと、0.055molの水酸化コバルトと、0.1molのLiOH・H₂Oとを秤量し、以下実施例1と同様にしてNi、MnおよびCoの原子比が、平均して0.33:0.33:0.81である複合酸化物を合成した。

【0066】(実施例5) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.05molと、0.05molの水酸化コバルトと、0.1molのLiOH・H₂Oとを秤量し、以下実施例1と同様にしてNi、MnおよびCoの原子比が、平均し

て0.33:0.33:0.66である複合酸化物を合成した。

【0067】(比較例1) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.06molと、0.04molの水酸化コバルトと、0.1molのLiOH・H₂Oとを秤量し、以下実施例1と同様にしてLi_{1.0}Ni_{0.30}Mn_{0.30}Co_{0.40}O₂で表される複合酸化物を合成した。

【0068】(比較例2) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.067molと、0.033molの水酸化コバルトと、0.1molのLiOH・H₂Oとを秤量し、以下実施例1と同様にしてLi_{1.0}Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂で表される複合酸化物を合成した。

【0069】(比較例3) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを5:3の割合で含有する水酸化物0.16molと、0.04molの水酸化コバルトと、0.20molのLiOH・H₂Oとを秤量し、以下実施例1と同様にしてLi_{1.0}Ni_{0.50}Mn_{0.31}Co_{0.19}O₂で表される複合酸化物を合成した。

【0070】(比較例4) 比較例2で合成した複合酸化物と、LiCoO₂粉末とを全体として実施例3と同じ組成になるようにモル比で0.6:0.4の割合で単純に混合して混合物を作製した。

【0071】(参考例1) 0.16molの水酸化ニッケルと、0.04molの水酸化コバルトと、0.2molの水酸化リチウムとを実施例1と同様にして混合させ、650℃で酸素中で12時間焼成させた後、粉碎混合して、再び850℃の酸素中で12時間焼成し、Li_{1.0}Ni_{0.80}Co_{0.20}O₂で表される複合酸化物を合成した。

【0072】(参考例2) 0.20molの水酸化コバルトと、0.20molのLiOH・H₂Oとを秤量し、以下実施例1と同様にしてLiCoO₂で表されるコバルト酸リチウムを合成した。

【0073】上記の実施例1～5、比較例1～4及び参考例1、2の複合酸化物について、CuKα線によるX線回折測定を行った。その結果を表1に示す。また、このうち実施例3、実施例5、比較例1及び比較例2のX線回折パターンを図2～図7に示した。

【0074】

【表1】

	組 成 式	17~20°	43~46°	
		2θ/°	2θ/°	半価幅/°
実施例 1	$\text{LiNi}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$	I : 18.67 II : 18.83	I : 44.45 II : 45.10	I : 0.49 II : 0.35
実施例 2	$\text{LiNi}_{0.17}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.65}\text{O}_2$	I : 18.66 II : 18.81	I : 44.50 II : 45.08	I : 0.50 II : 0.34
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.60}\text{O}_2$	I : 18.67 II : 18.82	I : 44.53 II : 45.07	I : 0.53 II : 0.34
実施例 4	$\text{LiNi}_{0.22}\text{Mn}_{0.22}\text{Co}_{0.55}\text{O}_2$	I : 18.67 II : 18.82	I : 44.55 II : 45.04	I : 0.50 II : 0.30
実施例 5	$\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$	I : 18.67* II : 18.80*	I : 44.57 II : 45.00	I : 0.49 II : 0.28
比較例 1	$\text{LiNi}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.40}\text{O}_2$	18.68	44.58	0.56
比較例 2	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	18.58	44.38	0.12
比較例 3	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	18.62	44.32	0.10
比較例 4	$0.6 \text{ LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 0.4 LiCoO_2	I : 18.60 II : 18.86	I : 44.38 II : 45.15	I : 0.12 II : 0.10
参考例 1	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	18.74	44.48	0.15
参考例 2	LiCoO_2	18.87	45.17	0.10

* 回折ピークの半価幅が大きく、2つの回折ピークが含まれるとして分離した時の値。

【0075】X線回折測定の結果、実施例1～5のX線回折パターンは全て同じ特徴を有していた。即ち、回折角が17°から20°の範囲内に回折角の差が0.1°から0.3°となる2本の回折ピークを有し、かつ回折角が43°から46°の範囲内に回折角の差が0.3°から0.6°となる2本の回折ピークを有していた。また、上記実施例1～5のX線回折パターンから、本発明に用いる複合酸化物は、リチウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、ただし、yはおよそ0.3～0.4)とコバルト酸リチウム (LiCoO_2)の2つの相で構成されていることが確認された。これは、上記実施例1～5のX線回折パターンのピークが、単一相のリチウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、ただし、yはおよそ0.3～0.4)およびコバルト酸リチウム (LiCoO_2)のピークとほぼ一致することによる。

【0076】ただし、実施例1～5のX線回折パターンの回折角が43°から46°の範囲内にある2本の回折ピークの半価幅は、これらが単独で存在する場合よりも大きく、その値は0.2°以上であり、更に低角度側の回折ピークの半価幅の方が高角度側の回折ピークの半価幅より大きく、低角度側の回折ピークがよりブロードであることが確認された。このことから、本発明に用いる複合酸化物は、組成および格子定数の異なる2つの相が相互に関係し合っていることがわかった。

【0077】また、実施例1～5において複合酸化物全体としての組成が変化しているにもかかわらず、これらの回折ピークの位置はほとんど変化せず、ピーク強度の

みが変化していることから、これらの複合酸化物を構成するリチウム複合酸化物およびコバルト酸リチウムは、実施例1～5のいずれもほぼ同じ組成となっており、その量比が変化することにより、複合酸化物全体としての組成が変化しているものと推定された。

【0078】さらに、実施例3の複合酸化物に対し、走査型電子顕微鏡 (SEM)での形態観察および電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA)での元素分析を行い、組成の異なる2種類の粒子が互いに接合し、接統一体化された複合粒子を形成していることを確認した。このような粒子形態をとることにより、電子伝導性の高いコバルト酸リチウムが、Ni、Mn、Coを含有する電子伝導性に劣る複数のリチウム複合酸化物粒子を結びつけ、粒子間に電子伝導パスが巧く形成されるのである。

【0079】一方、比較例1～3のX線回折パターンは単一相の層状構造を示しており、回折角が17°から20°の範囲内および回折角が43°から46°の範囲内には、それぞれ回折ピークが1本のみ存在していた。また、リチウム複合酸化物とコバルト酸リチウムの混合物である比較例4では、上記範囲にそれぞれ2本ずつの回折ピークが存在していたが、上記実施例のものに比べて半価幅が小さく、低角度側の回折ピークもシャープであった。

【0080】次に、上記実施例1～5、比較例1～4及び参考例1の複合酸化物を用い、以下に示す方法により非水二次電池を作製した。

【0081】先ず、バインダーとしてのポリフッ化ビニ

リデン20質量部に、N-メチルー2-ピロリドンと250質量部を加え、60℃に加熱してポリフッ化ビニリデンをN-メチルー2-ピロリドンに溶解させ、バインダー溶液を調製した。このバインダー溶液に上記複合酸化物を正極活物質として450質量部を加え、更に導電助剤としてカーボンブラック5質量部とグラファイト25質量部を加え、攪拌してスラリー状の塗料を調製した。この塗料を厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布して乾燥した後、ローラープレス機により加圧成形し、次いで裁断して、平均厚さ190μm、縦54mm、横483mmの帯状の正極を作製した。

【0082】上記のようにして作製した正極と、リチウム箔よりなる負極を用い、各電極との間に厚さ25μmの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを配*

*置した。続いて、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:3の混合溶媒にLiPF₆を1.0mol/dm³の濃度で溶解させた非水溶液を電解液とし、正極活物質の評価のためにリチウムの参照電極を配置して、非水二次電池とした。

【0083】次に、上記非水二次電池を用いて負荷特性を評価するため、電極の面積に対する電流密度を0.5mA/cm²として、室温で4.3Vまで充電後、異なる電流密度で3.0Vまで放電させた。その結果を、電流密度0.5mA/cm²で放電した時の放電容量を100%として、電流密度を1、2、4、6mA/cm²と上げた時の容量維持率(%)として表2に示す。

【0084】

【表2】

	組 成 式	電 流 密 度 (mA/cm ²)				
		0.5	1	2	4	6
実施例1	LiNi _{0.15} Mn _{0.15} Co _{0.70} O ₂	100%	98.4%	95.5%	92.0%	89.2%
実施例2	LiNi _{0.11} Mn _{0.19} Co _{0.65} O ₂	100%	98.2%	95.2%	91.6%	88.5%
実施例3	LiNi _{0.20} Mn _{0.20} Co _{0.60} O ₂	100%	98.1%	95.0%	91.3%	88.1%
実施例4	LiNi _{0.22} Mn _{0.22} Co _{0.55} O ₂	100%	98.0%	94.7%	90.5%	87.2%
実施例5	LiNi _{0.25} Mn _{0.25} Co _{0.50} O ₂	100%	98.0%	94.6%	90.0%	86.5%
比較例1	LiNi _{0.30} Mn _{0.30} Co _{0.40} O ₂	100%	95.2%	87.4%	76.1%	65.9%
比較例2	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	100%	93.8%	85.4%	74.2%	65.4%
比較例3	LiNi _{0.50} Mn _{0.30} Co _{0.20} O ₂	100%	97.1%	93.4%	85.8%	65.2%
比較例4	0.6 LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂ 0.4 LiCoO ₂	100%	97.4%	93.4%	87.4%	81.5%
参考例1	LiNi _{0.80} Co _{0.20} O ₂	100%	96.0%	90.8%	79.4%	55.6%

【0085】表2から明らかなように、実施例1～5は、電流密度を上げたときの容量維持率(放電効率)が、比較例1～4に比べて高いことがわかる。電流密度6mA/cm²での容量維持率を見ると、比較例1～3が65～66%である。これは、参考例1の複合酸化物よりも高い放電効率であるが、実用的な値ではない。また、実施例1～5は電流密度6mA/cm²で放電しても期待通り86%以上の容量維持率を示した。これは、ニッケル、マンガン、コバルトから構成されるリチウム複合酸化物とコバルトを主に含んだコバルト複合酸化物との二相が共存することによって、高い電流密度での放電効率が飛躍的に向上したものと考えられる。更に、実施例1～5の容量維持率から、正極活物質中のコバルト含有量が増えるにしたがって、その放電効率が向上することがわかる。しかし、実施例5と比較例1との比較からわかるように、この放電効率の飛躍的な向上は、単にコバルト含有量の増加によるものではなく、上記のリチウム複合酸化物とコバルト複合酸化物とを共存させるという本発明によって達成されたものと考えられる。

【0086】また、LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂で表されるリチウム複合酸化物(比較例2)とコバルト酸リチウム(参考例2)とを混合させた比較例4の材料

では、高い電子伝導性を有するコバルト酸リチウムを混合させるだけである程度は放電効率が向上することがわかる。しかし、Ni、MnおよびCoの比率が比較例4と同じである実施例3との比較から明らかなように、本発明の構造の正極活物質を用いることにより、より効果的に放電効率を上げることができる。

【0087】

【発明の効果】以上説明したように、正極活物質として、Ni及びMnを含有するリチウム複合酸化物粒子を複数含み、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子が固着され、前記コバルト複合酸化物粒子により前記複数のリチウム複合酸化物粒子が接続一体化されてなる複合粒子を用いることにより、負荷特性に優れ、かつ高容量で、充放電サイクルに対する耐久性に優れた非水二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の正極活物質を構成する複合粒子の概念図である。

【図2】実施例3の複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図3】実施例5の複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図4】比較例1の複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

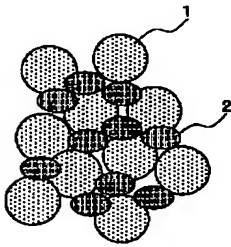
【図5】比較例2の複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図6】実施例3、実施例5、比較例1及び比較例2の*

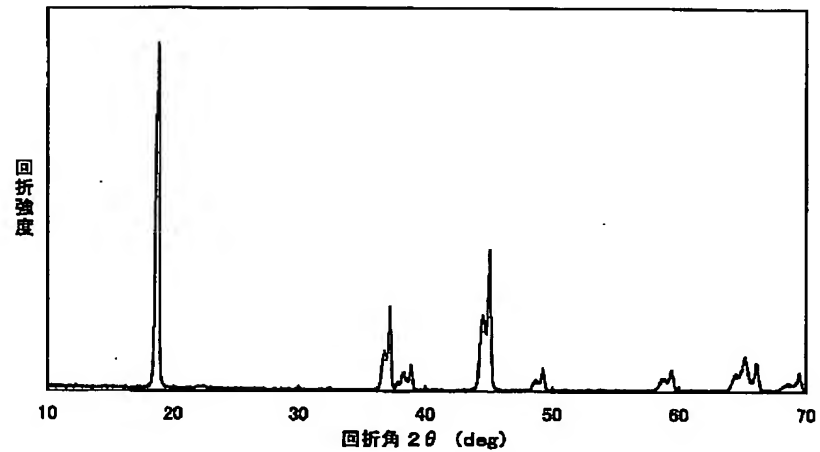
* 複合酸化物の回折角が 17° から 20° の範囲のX線回折パターンを示す図である。

【図7】実施例3、実施例5、比較例1及び比較例2の複合酸化物の回折角が 43° から 46° の範囲のX線回折パターンを示す図である。

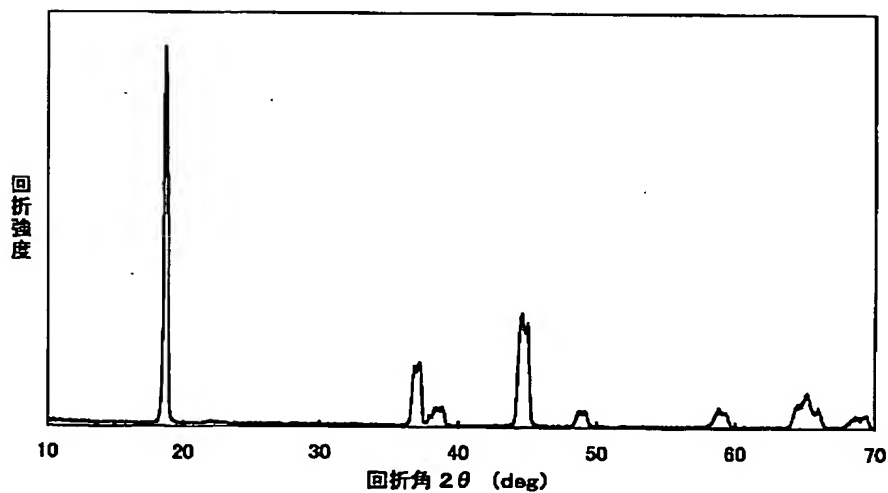
【図1】



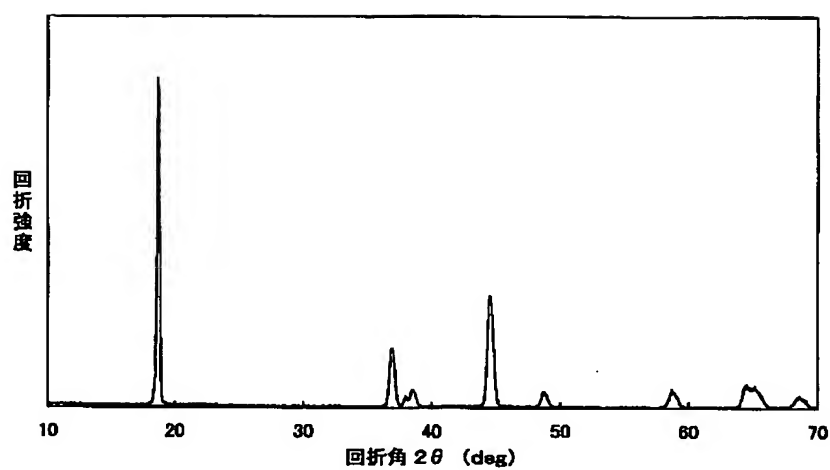
【図2】



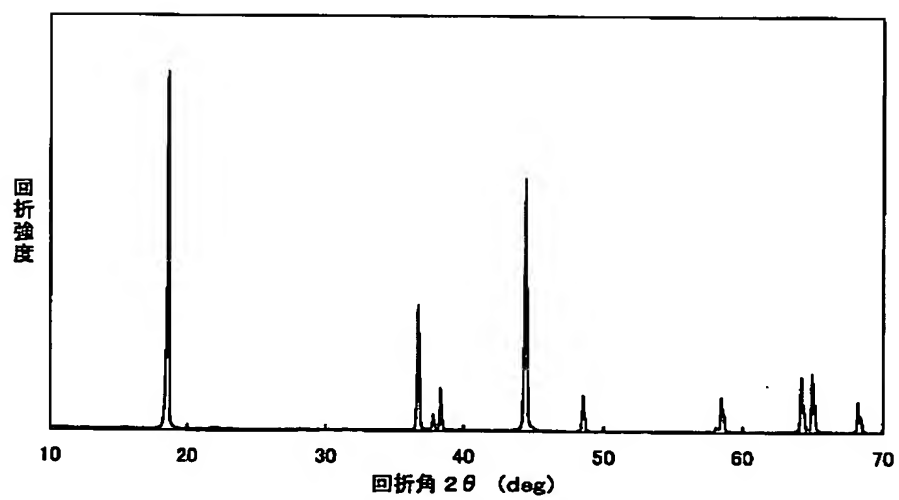
【図3】



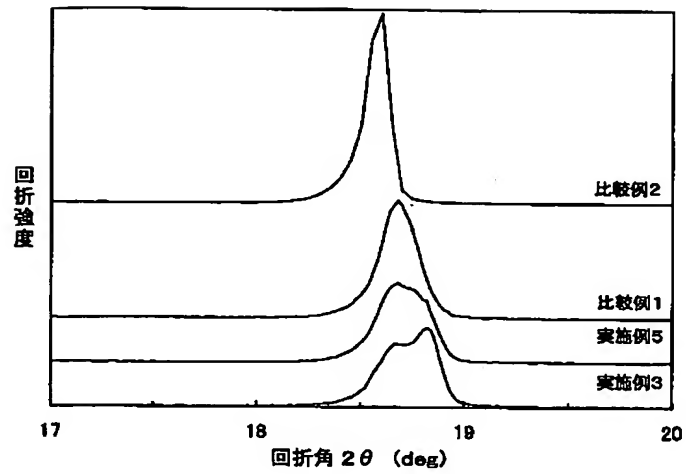
【図4】



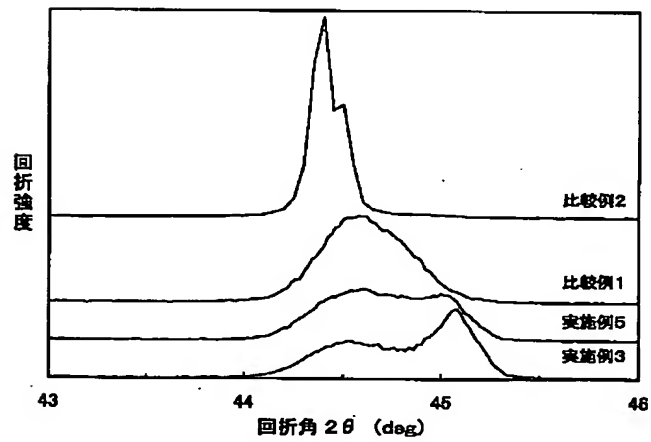
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 内富 和孝
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ12 AK03
AL02 AL06 AL12 AM03 AM04
AM05 AM07 CJ02 CJ08 CJ22
CJ23 DJ17 HJ02
5H050 AA07 AA08 AA09 AA15 BA17
CA08 CA09 CB02 CB07 CB12
FA18 FA19 GA02 GA10 GA22
GA23 HA02

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成17年8月4日(2005.8.4)

【公開番号】特開2003-229128(P2003-229128A)

【公開日】平成15年8月15日(2003.8.15)

【出願番号】特願2002-28696(P2002-28696)

【国際特許分類第7版】

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02

H O 1 M 10/40

【F I】

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02 C

H O 1 M 10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成17年1月13日(2005.1.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】非水二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びに非水二次電池

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $L i_{1+x} \alpha N i_{(1-x-y+\delta)/2} M n_{(1-x-y-\delta)/2} M y O_2$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であり、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素)で表される組成を有するリチウム複合酸化物粒子を複数含み、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子が固着され、前記コバルト複合酸化物粒子により前記複数のリチウム複合酸化物粒子が接統一体化されてなる複合粒子からなることを特徴とする非水二次電池用正極活物質。

【請求項2】

前記コバルト複合酸化物粒子が、コバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトの一部を他の金属元素で置換した複合酸化物からなる請求項1に記載の非水二次電池用正極活物質。

【請求項3】

前記一般式において、 $0.2 < y < 0.45$ である請求項1に記載の非水二次電池用正極活物質。

【請求項4】

前記複合粒子が、Ni、Mn及びM' (ただし、M'はTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択され、少なくともCoを含む1種以上の元素)を含有し、前記Ni、Mn及びM'の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+\delta)/2 : (1-x-y-\delta)/2 : y+z$ (ただし、 $0.4 < y+z < 0.85$) であ

る請求項 1 に記載の非水二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記 M' が Co である請求項 4 に記載の非水二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

格子定数の異なる 2 つの六方晶を含む混合相で構成される複合粒子からなる非水二次電池用正極活物質であって、

前記六方晶の一方が、一般式 $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であり、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) で表される組成を有する相であり、

前記六方晶の他方が、コバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトが 25 mol % 以下の範囲で他の金属元素に置換された組成を有する相であることを特徴とする非水二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

少なくとも、Ni 及び Mn を構成元素として含む化合物と、Co を構成元素として含む化合物と、Li の化合物とを混合し、これを焼成する非水二次電池用正極活物質の製造方法であって、

前記 Ni 及び Mn を構成元素として含む化合物、前記 Co を構成元素として含む化合物及び前記 Li の化合物より選ばれた少なくとも 1 種の化合物が、M (ただし、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) を含むことにより、

Ni、Mn 及び M' (ただし、 M' は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択され、少なくとも Co を含む 1 種以上の元素) を含有し、前記 Ni、Mn 及び M' の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+\delta)/2 : (1-x-y-\delta)/2 : y+z$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$) で表される活物質を形成することを特徴とする非水二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

少なくとも、Ni 及び Mn を構成元素として含む化合物と、Co を構成元素として含む化合物と、Li の化合物と、M (ただし、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) を構成元素として含む化合物とを混合し、これを焼成することにより、

Ni、Mn 及び M' (ただし、 M' は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択され、少なくとも Co を含む 1 種以上の元素) を含有し、前記 Ni、Mn 及び M' の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+\delta)/2 : (1-x-y-\delta)/2 : y+z$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$) で表される活物質を形成することを特徴とする非水二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 9】

格子定数の異なる 2 つの六方晶を含む混合相で構成される複合粒子からなる非水二次電池用正極活物質の製造方法であって、

前記六方晶の一方が、一般式 $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であり、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) で表される組成を有する相であり、

前記六方晶の他方が、コバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトが 25 mol % 以下の範囲で他の金属元素に置換された組成を有する相であり、

前記六方晶を構成する元素を含み、かつ前記一般式で表される相の固溶限界を超える過剰の Co を含む組成物を焼成し、

相分離を生じさせることにより、前記混合相を形成することを特徴とする非水二次電池

用正極活物質の製造方法。

【請求項 1-0】

正極、負極及び非水電解質を備えてなる非水二次電池であって、

前記正極が、請求項 1～6 のいずれかに記載の非水二次電池用正極活物質を含むことを特徴とする非水二次電池。

【請求項 1 1】

正極、負極及び非水電解質を備えてなる非水二次電池であって、

前記正極の活物質が、格子定数の異なる 2 つの六方晶を含む混合相で構成される複合粒子を含み、

前記六方晶の一方が、一般式 $Li_{1+x} \alpha Ni_{(1-x-y+\delta)/2} Mn_{(1-x-y-\delta)/2} M_y O_2$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であり、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) で表される組成を有する相であり、

前記六方晶の他方が、コバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトが 2.5 mol % 以下の範囲で他の金属元素に置換された組成を有する相であることを特徴とする非水二次電池。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明では、非水二次電池用の正極活物質として、Ni 及び Mn を一定比率で含有するリチウム複合酸化物粒子を複数含み、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子が固着され、前記コバルト複合酸化物粒子により前記複数のリチウム複合酸化物粒子が接統一体化されてなる複合粒子を合成し、これを非水二次電池に適用したことを特徴とする。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質は、前記リチウム複合酸化物粒子が、一般式 $Li_{1+x} \alpha Ni_{(1-x-y+\delta)/2} Mn_{(1-x-y-\delta)/2} M_y O_2$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であり、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) で表される組成を有することが好ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質は、前記コバルト複合酸化物粒子がコバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトの一部を他の金属元素で置換した複合酸化物からなることが好ましい。コバルト酸リチウム及びコバルト酸リチウムのコバルトの一部を他の金属元素で置換した複合酸化物は電子伝導性に優れているからである。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質は、前記複合粒子がNi、Mn及びM'（ただし、M'はTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択され、少なくともCoを含む1種以上の元素）を含有し、前記Ni、Mn及びM'の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+\delta)/2$ ： $(1-x-y-\delta)/2$ ： $y+z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ ）であることが好ましい。この組成とすることにより、容易に本発明の前記複合粒子を形成できるからである。特に、前記M'をCoとすることにより、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子を確実に固着することができる。また、zの値が大きいほどコバルト複合酸化物粒子の割合が増加し、電子伝導性が向上して負荷特性が改善されるが、それに伴い複合粒子の安定性が低下してしまうため、Coの総量の上限を示すy+zの値は0.85未満であることが望ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質の製造方法は、Ni及びMnを構成元素として含む化合物と、Coを構成元素として含む化合物と、Liの化合物とを混合し、これを焼成することにより、Ni、Mn及びM'（ただし、M'はTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択され、少なくともCoを含む1種以上の元素）を含有し、前記Ni、Mn及びM'の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+\delta)/2$ ： $(1-x-y-\delta)/2$ ： $y+z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ ）で表される活物質を形成することを特徴とする。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質の製造方法は、前記Ni及びMnを構成元素として含む化合物、前記Coを構成元素として含む化合物及び前記Liの化合物より選ばれた少なくとも1種の化合物が、更に前記Mを構成元素として含むことが好ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質の製造方法は、前記Ni及びMnを構成元素として含む化合物と、前記Coを構成元素として含む化合物と、前記Liの化合物とを混合する際に、更に前記Mを構成元素として含む化合物を混合することもできる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0028

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0028】

また、本発明の正極活物質を構成する前記複合粒子としては、Ni、Mn及びM'（ただし、M'はTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択され、少なくともCoを含む1種以上の元素）を含有し、前記Ni、Mn及びM'の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+\delta)/2 : (1-x-y-\delta)/2 : y+z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ ）で表される組成を有するものを使用することができる。特に、前記M'がCoであるものが好ましい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0035

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0035】

このように、本発明の複合粒子は、あらかじめNi及びMnを構成元素として含む化合物と、Coを構成元素として含む化合物と、Liの化合物とをそれぞれ別々に準備しておき、これらを混合した後に焼成することにより製造することができる。各化合物の組成、配合量は、焼成後の正極活物質が、Ni、Mn、M'（ただし、M'はTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択され、少なくともCoを含む1種以上の元素）を含有し、前記Ni、Mn、M'の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+\delta)/2 : (1-x-y-\delta)/2 : y+z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ ）となるように調整する。これにより、確実に本発明の構造を有する複合粒子を製造することができる。